

REACTIVITE DES β -CYCLOPROPYL α -ENONES—II†

ETUDE DE L'ADDITION DES DIORGANOCUPRATES

C. FREJAVILLE, R. JULLIEN,* H. STAHL-LARIVIERE, M. WANAT et D. ZANN

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Université Paris XI, Centre Scientifique d'Orsay, 91405 Orsay
Cédex, France

(Received in France 20 October 1981)

Résumé—L'addition du diméthylcuprate de lithium sur des bicyclo[3.1.0]hex-3-ones-2 diversément substituées a été étudiée. Dans cinq cas sur six, on obtient en plus du produit d'addition 1-4 normalement attendu, des produits d'addition 1-6 avec ouverture du cyclopropane. Il n'existe aucune corrélation entre les temps de demi-vie des anions radicaux correspondants et l'apparition de produits d'ouverture. Par ailleurs, le plus souvent, la liaison du cyclopropane qui se rompt n'est pas la même que lors des transpositions observées au cours de la réduction par Li/NH_3 . L'obtention de produits d'addition 1-6 ne résulte donc probablement pas de la transposition d'un intermédiaire réactionnel résultant d'un transfert électronique. Par contre, l'hypothèse d'une attaque nucléophile du cuivre sur le substrat suivie d'une élimination réductrice permet de rendre compte, non seulement de la nature des produits obtenus, mais encore de leur stéréochimie.

Abstract—The lithium dimethylcuprate addition on six substituted bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-ones was studied. For five ketones, both expected 1,4-addition compound and 1,6-addition compounds are obtained. The last products result from a cyclopropane bond cleavage. There is no evidence for a correlation between the radical anion half-lives and the formation of ring opened compounds. In many case, the broken bond is different from that which is concerned in the reduction by solvated electrons in liquid ammonia. So the 1,6-addition products do not probably arise through an electron transfer mechanism. However, a nucleophilic attack of the substrate by a copper atom followed by a reductive elimination inside the complex can be supposed; then both the nature and stereochemistry of reaction products can be explained.

L'addition des diorganocuprates de lithium (R_2CuLi)₂ sur les cétones α,β -éthyléniques a été utilisée dans un grand nombre de synthèses¹⁻⁴ et a fait l'objet de nombreux travaux.⁵⁻¹⁷ Pourtant son mécanisme reste encore mal connu. Diverses hypothèses ont été proposées: elles font intervenir soit un transfert monoélectronique du cuivre sur le substrat^{4,5,10c,12,14} soit un transfert biélectronique du cuivre conduisant à la formation d'un complexe de liivre(III) suivi d'une élimination réductrice^{8,10b,16} soit ce transfert direct du groupe R^- sur le substrat à l'intérieur d'un complexe π .¹¹ De nouveaux résultats expérimentaux sont donc encore nécessaires pour permettre de trancher entre ces différentes hypothèses.

Bien que les diorganocuprates de lithium conduisent en général très sélectivement à des produits d'addition 1-4, deux d'entre nous ont mis en évidence l'existence de produits d'addition 1-6:⁶ la tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]décen-5 one-4, **5**, donne 35% du produit d'addition 1-4 normalement attendu **11** et 65% du produit d'addition 1-6, l'éthylhydrindén-8,9 one-2, **18**, résultant de l'ouverture d'une liaison cyclopropanique (voir Tableau 1). D'autres auteurs^{7,5e,13} ont, par la suite, observé ce même type de réactions dans le cas de certaines β -cyclopropyl α -énones.

Nous avons donc entrepris une étude plus approfondie de l'action des diorganocuprates de lithium sur les dérivés de la bicyclo[3.1.0]hex-3 one-2 pour établir les conditions de l'ouverture du cyclopropane. La comparaison des résultats obtenus avec ceux de notre étude¹⁸ concernant des transferts d'électrons sur ces

mêmes dérivés par voie chimique (réduction par l'électron solvate dans l'ammoniac liquide) et par voie électrochimique (voltamétrie cyclique) est en effet susceptible d'apporter des indications sur le mécanisme de l'addition des diorganocuprates de lithium sur les cétones α,β -éthyléniques.

Résultats obtenus par addition du diméthylcuprate de lithium sur des dérivés de la bicyclo[3.1.0]hex-3 one-2

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus est rassemblé dans le Tableau 1. (L'identification des produits est précisée dans la partie expérimentale, les pourcentages indiqués sont ceux des surfaces des pics du chromatogramme). L'observation de ce tableau expérimental conduit à trois remarques que nous utiliserons ultérieurement dans notre discussion:

(a) Cinq bicyclohexénones (**2,3,4,5,6**) sur les six étudiées fournissent des produits d'addition 1-6 (la cétone **6** conduit même exclusivement à ce produit d'addition avec ouverture du cyclopropane).

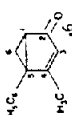
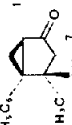
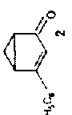
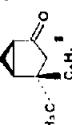

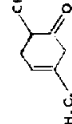
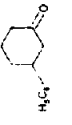
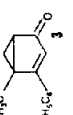
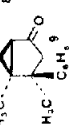
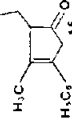
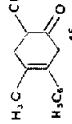

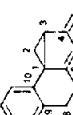

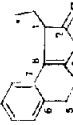
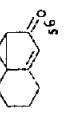
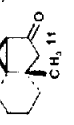
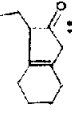
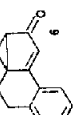
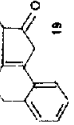
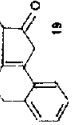
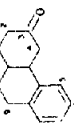
(b) La liaison du cyclopropane qui se rompt n'est souvent pas la même que dans la réduction Li/NH_3 ; on obtient en effet par addition du diméthylcuprate de lithium toujours (**2-6**), et souvent exclusivement (**4-6** des cyclopenténones (**13,15,17-19**) alors que la réduction par Li/NH_3 conduit exclusivement à des cyclohexénones (réduites ultérieurement en cyclohexanones en présence de donneur de protons—colonne 6 du Tableau 1.¹⁸)

(c) L'examen de la stéréochimie des produits d'addition 1-4 (**8-11**—colonne 2 du Tableau 1) montre que le groupe méthyle se fixe tantôt en cis (**10,11**), tantôt en trans (**11**, **8,9**) du cyclopropane. Si l'on observe la fixation du méthyle en cis du cyclopropane (**10,11**), il y a toujours également formation de produit d'addition 1-4

†Partie I: Réf. 18.

*Pour la justification de la stéréochimie de l'addition sur la cétone **1**, voir partie expérimentale.

Tableau I. Produits obtenus par addition du diméthylcuprate de lithium

Produit de départ	Produit d'addition 1-4	Produits d'addition 1-6: cyclopenténones	cyclohexénones	$t_{1/2}$ de l'anion radical ¹⁸ $\text{Li}/\text{RH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ¹⁸ s	Produit de transposition réduit (action de $\text{Li}/\text{RH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{COH}$) ¹⁸
	100% 	0%	0%	$< 10^{-4}$	
	92% 	2% 	6% 	6 ± 2	28% 
	86% 	7% 	7% 	> 6	2% 
	60% 	40% 	0%	$< 10^{-4}$	
	35% 	65% 	0%	$= 10^{-4}$	0%
	0% 	100% 	0%	> 6	9% 

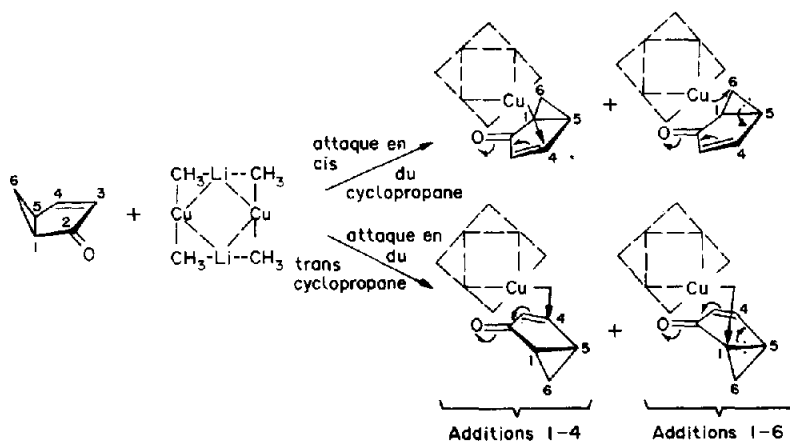
(17-18) résultant exclusivement d'une attaque au niveau du carbone 6 (voir numérotation sur le produit 1 du Tableau 1) conduisant à des cyclopenténones (colonne 3 du Tableau 1). Si l'on observe la fixation du méthyle en trans du petit cycle, il peut y avoir en faible proportion addition 1-6 (14, 16) résultant d'une attaque au niveau du carbone 1 et conduisant à des cyclohexénones (colonne 4 du Tableau 1).

DISCUSSION

Bien que les dérivés étudiés ne fournissent pas tous des produits d'addition 1-6 (remarque (a) ci-dessus) la différence de comportement entre les produits phénylés en 4 (2, 3, 6) et les autres, différence qui avait été observée en voltamétrie cyclique et dans la réduction par Li/NH_3 ,¹⁸ n'apparaît pas ici; il n'existe pas, en effet, de corrélation entre le temps de demi-vie de l'anion radical obtenu par fixation d'un électron sur la molécule initiale (colonne 5 du Tableau 1) et l'obtention de produits d'addition 1-6. L'hypothèse^{5*} selon laquelle les dérivés susceptibles de fournir des produits transposés seraient ceux dont l'anion radical a un temps de demi-vie inférieur à 10^{-3} s semble mise en défaut. L'addition 1-6 est observée même lorsque l'anion radical a un temps de demi-vie très grand et correspond donc à une espèce très stable (cas des cétones 2, 3, 6): il nous semble improbable que les produits d'addition 1-6 résultent de la transposition d'un anion radical. Dans notre étude de la réduction par Li/NH_3 des bicyclo[3.1.0]hexén-3 ones-2, nous avons montré¹⁸ que les produits d'ouverture du petit cycle obtenus résultaient très probablement de la transposition du dianion. Cette transposition fournit exclusivement des dérivés cyclohexénoniques (colonne 6 du Tableau 1). L'obtention des produits d'addition 1-6 très largement cyclopenténoniques (13, 15, 17-19) (remarque (b) ci-dessus) ne résulte donc pas non plus de la transposition d'un dianion intermédiaire. Les observations précédentes et l'absence de dérivé d'addition 1-6 cyclohexénique dans le cas du produit 6 notamment semblent donc indiquer que les produits d'addition 1-6 ne proviennent pas de la transposition d'un intermédiaire réactionnel résultant d'un transfert électronique: un mécanisme anionradicalaire est donc improbable dans le cas de nos substrats. Nous rejoignons ici, par une toute autre voie, les conclusions de Casey et Cesa¹³ ainsi que celles de Krauss et Smith.¹⁶

Nos résultats suggèrent au contraire (remarque (c) ci-dessus) l'existence d'une attaque nucléophile pouvant avoir lieu compétitivement sur les carbones 4, 1 ou 6 de nos molécules. Dans cette optique, l'hypothèse formulée par Whitesides et Kendall,⁸ reprise plus récemment par d'autres auteurs,^{10b,13,16} proposant l'établissement d'une complexation σ entre le cuivre et un carbone de la molécule, le cuivre fournissant les deux électrons nécessaires à la liaison, permet d'interpréter nos résultats. Ceux-ci n'apportent cependant pas d'éléments aidant à préciser la structure de ce complexe: complexe de cuivre(III) si un seul des deux cuivres de $(\text{R}_2\text{CuLi})_2$ ^{19,20} participe à sa formation, complexe de cuivre(II) si, comme l'ont suggéré Pearson et Gregory,¹⁹ l'environnement électronique des deux atomes de cuivre est modifié dans le complexe. Ouannes, Dressaire et Langlois ont montré²¹ que la présence de Li^+ est indispensable au déroulement de la réaction, ce qui suggère une réorganisation globale de $(\text{R}_2\text{CuLi})_2$. Le complexe σ formé est susceptible de subir ensuite une élimination réductrice. Ce type de réaction procède en général avec rétention de configuration.^{19,22,23} L'approche du cuivre peut avoir lieu sur les deux faces de la molécule: si la complexation se fait en trans du cyclopropane, seuls les carbones 4 et 1 peuvent former la liaison σ ; dans le cas de l'attaque en 1, le Schéma 1 montre que la rupture de la liaison C_1-C_5 entraîne une participation de l'ensemble du système π , ce qui ne serait pas le cas pour une coupure de la liaison C_1-C_6 ; c'est donc cette rupture qui se produit exclusivement. Cette géométrie de l'approche explique la formation de 8 et 14, 9 et 16, 7 seul.⁶ Si la complexation σ se fait en cis du cyclopropane, la liaison σ peut s'établir soit avec le carbone 4, soit avec le carbone 6. Dans le cas de l'attaque en 6, pour des raisons stéréoelectroniques (voir Schéma 1), c'est la rupture de la liaison C_5-C_6 qui se produit. Cette géométrie de l'approche explique la formation de 13, 15, 10 et 17, 11 et 18, 19. L'hypothèse d'une attaque nucléophile rend donc bien compte de notre troisième remarque.

Compte tenu de la taille du réactif, ce sont vraisemblablement des facteurs stériques qui sont décisifs pour déterminer la face de complexation préférentielle: la formation du complexe σ est plus facile si le cuprate se place du côté le plus dégagé de la molécule, c'est-à-dire, le plus souvent, du côté opposé au cyclopropane. C'est en particulier le cas pour la

Schéma 1. Etablissement de la liaison σ C-Cu.

diphényl-5,6 bicyclo[3.1.0]hexén-3 one-2[†] et **1** pour lequel l'éthylation régiospécifique en trans du petit cycle a été précédemment montrée.⁶ L'encombrement de cette face par d'autres substituants peut entraîner complexation et attaque en cis du cyclopropane: alors que le produit **2** conduit à 98% d'attaque en trans et 2% d'attaque en cis (exclusivement sur le carbone 6), le produit **3**, plus encombré, ne conduit qu'à 93% d'attaque en trans. L'examen du Tableau 1 montre par ailleurs que chaque fois que la structure bicyclohexénique est accolée à un cycle hexanique (**4-6**), la formation de produits cyclopropaniques à jonction cis (**10, 11**) et de produits d'ouverture cyclopenténiques (**17-19**) implique une complexation σ exclusivement en cis du cyclopropane: l'examen des modèles moléculaires montre que le passage de la structure de départ à un complexe σ où le carbone 4 devient tétraédrique provoque des modifications différentes de la position des cycles selon que l'attaque a lieu en cis ou en trans du cyclopropane. Une attaque en cis du petit cycle entraîne une jonction cis des cycles hexaniques et pentanoniques, et conduit à la formation d'un ensemble qui dégage la face de la molécule contenant le cyclopropane: dans le complexe σ (voir Schéma 2), les interactions avec les hydrogènes axiaux du cyclohexane sont ainsi minimisées. Ces interactions sont au contraire importantes dans le cas d'une attaque en trans. C'est donc l'attaque en cis qui est favorisée dans ce cas particulier. Notons que cette interprétation de nos résultats permet également de rendre compte de la stéréosélectivité observée par d'autres auteurs (par exemple^{5b,7b} et réf. citées) en série cyclohexéniques.

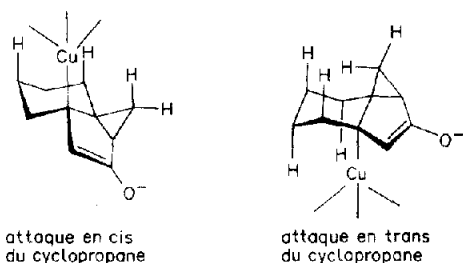


Schéma 2. Positions relatives des cycles dans le complexe σ .

En ce qui concerne les facteurs favorisant l'addition 1-6, il faut noter que celle-ci fournit des pourcentages de produits importants uniquement dans le cas d'une attaque en cis du cyclopropane (cas des molécules **4-6**). Une condition nécessaire à l'obtention de dérivés d'addition 1-6 cyclopenténiques est donc l'encombrement de la face de la molécule en trans du cyclopropane. Cette condition n'est cependant pas suffisante. Si l'on examine le pourcentage de produit d'ouverture par rapport à l'ensemble des produits résultant d'une attaque de la molécule du même côté que le cyclopropane, on constate que celui-ci est de 40% pour le produit **4** (temps de demi-vie de l'anion radical correspondant $t_{1/2} < 10^{-4}$ s), 65% pour le produit **5** ($t_{1/2} \approx 10^{-4}$ s), 100% pour les produits **2†**, **3†**, et **6** ($t_{1/2} \geq 6$ s). Ces variations des temps de demi-vie traduisent une plus grande délocalisation de la charge lorsque l'on passe de **4** à **5**, puis à **2**, **3** et **6**, et donc une plus grande conjugaison de la molécule initiale. Nos

résultats semblent donc indiquer que, dans la série des bicyclo[3.1.0]hexén-3 ones-2, lorsque, pour des raisons stériques, l'attaque a lieu en cis du cyclopropane, le pourcentage de produit d'ouverture est d'autant plus important que la molécule est plus conjuguée. Cette dernière proposition semble d'ailleurs également valable lorsque l'attaque a lieu en trans du cyclopropane (formation de **14** et **16** à partir de **2** et **3**, $t_{1/2} \geq 6$ s).

Mécanisme de la réaction d'alkylation des diorganocuprates de lithium sur les cétones α,β -éthyléniques.

Il reste maintenant à essayer de préciser l'ensemble des étapes de l'addition des diorganocuprates de lithium

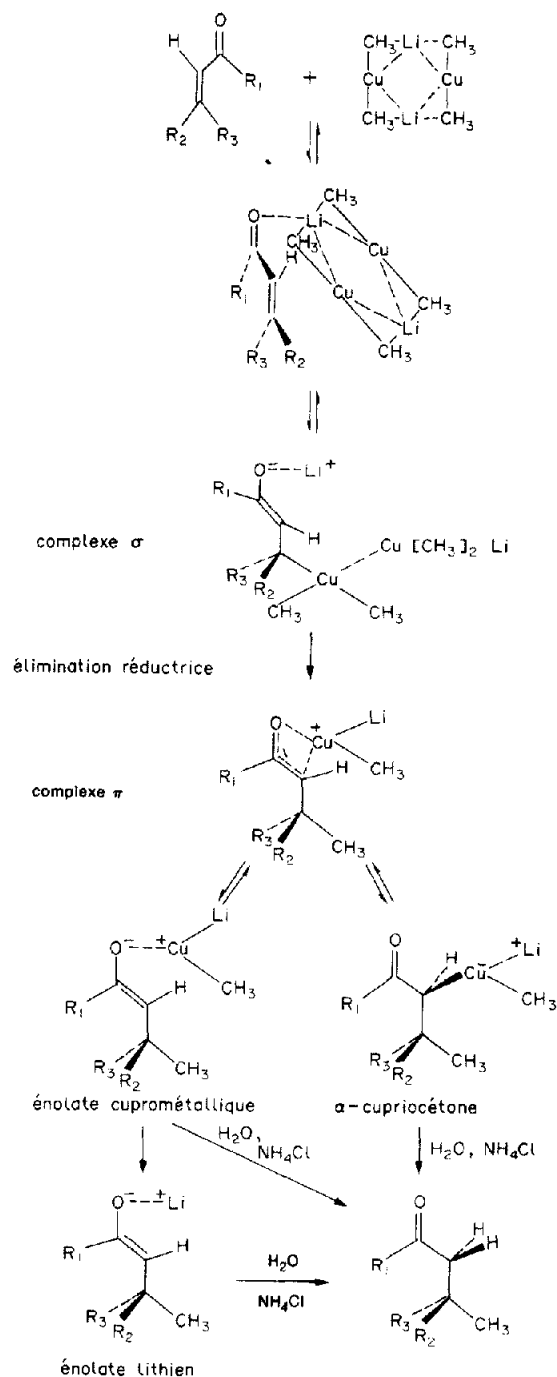


Schéma 3. Mécanisme proposé.

[†]Le produit **13** (2% du total) est le seul produit résultant de l'attaque en cis du cyclopropane. Même remarque pour le produit **15**.

sur les cétones α,β -éthyléniques compte tenu de nos résultats et des observations de la littérature (voir Schéma 3).

Les observations de House^{5f} ont montré que le premier stade de la réaction est probablement une complexation réversible réactif-substrat, les sites de complexation étant respectivement l'oxygène du carbonyle et le lithium. Cette complexation initiale entraîne vraisemblablement une modification de la distribution électronique qui rend possible l'établissement de la liaison σ cuivre-substrat,¹³ les deux électrons nécessaires à cette liaison étant fournis par le cuprate. La réversibilité de la formation du complexe de cuivre(II) ou (III), dans le cas ou celle-ci n'implique pas de rupture de liaison simple, permet de rendre compte des réactions d'isomérisation des produits de départ parfois observées⁴ et des résultats de Cabaret et Welvert¹² qui montrent que la stéréochimie de la liaison éthylénique est perdue avant la fixation du groupe R. L'hypothèse du transfert direct de R⁻ au sein d'un complexe π ¹¹ ne permet pas d'interpréter ces deux résultats. C'est la raison pour laquelle nous pensons qu'elle doit être rejetée. Après élimination réductrice au sein du complexe σ avec fixation de R, nous suggérons que le substrat reste complexé sur le cuivre sous la forme d'un complexe π allylique en équilibre avec un énolate cuprométallique et/ou une α -cupriocétone. Ce mécanisme est donc en accord avec les résultats des travaux de Rivière⁹ et Berlan¹¹ qui ont suggéré la formation de ces dernières espèces.

Notons que ce mécanisme permet également d'interpréter les autres réactions parfois observées par addition de diorganocuprates sur certains systèmes α,β -éthyléniques. Hannah et Smith^{10b} ont montré que la formation d'un complexe de cuivre(III) permettait de rendre compte des réactions de cyclisation intramoléculaires observées lorsque la cétone étudiée possède un substituant attracteur d'électrons. L'obtention de produit d'hydrogénation⁷ peut être due à une grande stabilité du complexe σ qui n'évoluerait pas vers le complexe π allylique et ne serait détruit qu'au moment de l'hydrolyse. Enfin il arrive que l'on retrouve le produit de départ inchangé⁴: le complexe σ dans ce cas ne se formerait pas, soit parce que le substrat accepte difficilement des électrons de la part du cuivre, soit parce qu'il est trop encombré stériquement^{10b} pour permettre l'approche du cuprate, lui-même très volumineux.

CONCLUSION

La mise en parallèle des trois études que nous avons effectuées sur des dérivés de la bicyclo[3.1.0]hexén-3 one-2 (étude des transferts électroniques par voltamétrie cyclique, réduction par l'électron solvaté dans NH₃ liquide, réaction du diméthylcuprate de lithium) nous a incitées à conclure que l'obtention de produits d'additions 1-6 dans le cas de la réaction du diméthylcuprate ne résultait probablement pas de la transposition d'un intermédiaire mais de la compétition entre plusieurs sites réactionnels: ceci nous a amené à écarter l'hypothèse d'un mécanisme radicalaire et à retenir un mécanisme d'addition nucléophile. Caractérisé par l'hypothèse de la formation successive de plusieurs complexes organocuprométalliques résultant d'une association réactif-substrat et conduisant à un nouveau cuprate plus stable que le réactif, ce mécanisme rend compte, non seulement de nos résultats, mais de l'ensemble des observations antérieures décrites dans la littérature.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN-¹H ont été enregistrés sur spectromètre Perkin-Elmer R 32 à 90 MHz ou A 60 Varian. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm après dilution infinie dans CCl₄ comme solvant (sauf autre mention spéciale), en utilisant le TMS comme référence interne. Les spectres RMN-¹³C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker MTC 120 à 15.08 MHz en utilisant CDCl₃ comme référence interne ($\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.2$ ppm). Les spectres infra-rouges ont été effectués en solution dans CCl₄ (sauf mention spéciale) sur un spectromètre Leitz Wetzlar. Ils ont été étalonnés avec un film polystyrène. Certaines déterminations ont été effectuées au pouce 150 l/mm avec référence aux pics d'absorption de l'eau pour déterminer avec précision les fréquences des carbonyles (± 1 cm⁻¹). Les spectres UV ont été enregistrés sur appareil Beckman DK 2A. Le solvant est l'éthanol 95°. Les spectres de masse ont été effectués sur un spectromètre Atlas MAT CH 4 (sauf mention spéciale). Les masses des pics sont généralement indiquées par ordre décroissant d'intensité. Le pic M⁺ est souligné. Les points de fusion non corrigés ont été repérés au microscope à platine chauffante Reichert. La chromatographie d'absorption sur couche mince a été réalisée sur silice HF 254 Merck. La chromatographie en phase gazeuse a été réalisée en partie (cétones 1 et son homologue éthylé, 4 et 5) sur Aérogaph A 90-P équipé d'un catharomètre, d'une colonne de 0.6 cm de diamètre, 1.2 m de long, avec remplissage de brique pilée 40/60 mesch imprégnée d'Ucon Polar HB 2000, en partie (cétones 2, 3 et 6) sur Varian 3700 équipé soit d'une colonne 3% FFAP sur chromosorb-G DMCS Varian 100/120 mesch, longueur 3 m, soit d'une colonne capillaire de 0.32 mm de diamètre, longueur 50 m, imprégnée de Carbowax 20 M. La chromatographie de partage en phase gazeuse sera abrégée dans le texte en CPPG et la chromatographie en couche mince en CCM.

Obtention des bicyclo[3.1.0]hexén-3 ones-2 utilisées

La synthèse des bicyclohexénones de départ ainsi que leurs propriétés spectrales sont indiquées dans la Partie I de ce travail¹⁸ et dans la référence 26.

Préparation du diméthylcuprate de lithium

Le diméthylcuprate de lithium est obtenu par action du méthyl-lithium sur l'iodure de cuivre suivant $4\text{CH}_3\text{Li} + 2\text{CuI} \rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}]_2 + 2\text{LiI}$: on introduit dans le ballon où s'effectuera la réaction 0.01 mole d'iodure de cuivre en solution dans 40 cm³ d'éther anhydre, maintient la température à -10° et opère sous atmosphère d'azote. On ajoute goutte à goutte la solution étherée de méthyl-lithium (0.02 mole). A la fin de l'addition, l'iodure cuivreux a disparu; l'absence d'un excès de méthyl-lithium est vérifiée en effectuant le test de Gilman²³ sur un prélèvement. On obtient une solution limpide jaune clair.

Addition du diméthylcuprate de lithium sur les bicyclohexénones.

Mode opératoire général. A ce réactif toujours maintenu à -10° on ajoute 0.005 mole de cétone en solution dans 30 cm³ d'éther anhydre. On laisse réagir une heure. On ajoute ensuite sous azote 50 cm³ d'une solution saturée et froide de NH₄Cl. Cette solution est agitée un quart d'heure à l'air, puis on filtre, extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche sur MgSO₄ et distille le solvant.

Addition de $[(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}]_2$ sur la méthyl-4 phényl-5 bicyclo[3.1.0]hexén-3 one-2 1⁸. Selon la technique générale décrite ci-dessus, 850 mg de cétone 1⁸ (4.6 mmol) conduisent à 830 mg de diméthyl-4,4 phényl-5 bicyclo[3.1.0]hexanone-2 7, pratiquement pure: une seul pic ou tache en CPPG et CCM. F = 45-46°. IR: $\nu_{\text{CO}} = 1732$ cm⁻¹. RMN-¹H: (nous ne donnons ici que les déplacements chimiques des signaux caractéristiques du spectre) δ_{CCl_4} : 7.25 (5H, s large, H aromatiques), 1.50 (1H, dd), 1.23 (3H, s, -CH₃) 0.91 (3H, s, -CH₃); $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$: 1.96 (1H, dd), 1.75 (2H, s large), 1.05 (1H, dd), 0.86 (3H, s, -CH₃), 0.69 (3H, s, -CH₃). Masse: 13 eV, m/e: 158, 172, 144, 200, 143, 157. L'obtention de la cétone 7 qui possède deux méthyles en 4 ne permet pas de déterminer la stéréochimie d'attaque de l'organocuprate. Le fait d'introduire un éthyle sur le carbone en 4 permet de répondre à la question.

Addition d'iodure d'éthylmagnésium en présence d'iodure cuivreux sur la cétone 1 (selon House et Fisher^{5b}). 600 mg de

cétone 1 (3.25 mmol) en solution dans 20 cm³ d'éther sont ajoutés à 0° à une solution de 6.50 mmol d'iode d'éthylmagnésium dans 20 cm³ d'éther en présence d'iode cuivreux (durée 1 heure). On décompose par une solution saturée de ClNH₄, lave la solution étherée avec de l'eau ammoniacquée, puis à l'eau, sèche et distille le solvant. On obtient un mélange dont on sépare par CCM environ 65% d'éthyl-4-*r* méthyl-4 phényl-5-*c* bicyclo[3.1.0]hexanone-2 **20** (voir ci-dessous la détermination de la stéréochimie) à côté d'environ 10% de la cétone de départ 1, et d'environ 25% d'un produit s'élevant moins rapidement que 1 en CCM, possédant une bande alcool importante en IR: il s'agit vraisemblablement du produit d'addition 1-2 de l'organométallique sur la cétone 1. Son spectre de RMN-¹H est en accord avec cette hypothèse: il présente un signal éthylénique à 5.01 ppm (s large), un doublet méthyle (couplage allylique) à 1.58 ppm, un triplet dégénéré mal défini au milieu de signaux complexes aux environs de 1 ppm. Cette réaction n'a pas été optimisée, la stéréochimie du seul produit d'addition 1-4 **20**⁶ étant le résultat désiré. Caractéristiques spectroscopiques de la cétone **20**: IR: $\nu_{CO} = 1731 \text{ cm}^{-1}$; RMN-¹H: δ_{CCl_4} : 0.79 (3H, t), 1.21 (3H, s, -CH₃ en 4), 1.50 (1H, dd), 2.08 (1H, dd), 7.25 (5H, s large); δ_{C,H_6} : 0.54 (3H, t), 0.85 (3H, s, -CH₃ en 4), par ailleurs spectre complexe.

Addition de [(CH₃)₂CuLi]₂ sur la benzo-9,10 tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]décen-5 one-4 **4.** Effectuée sur 1g (5.1 mmol) de cétone **4**¹⁸ la réaction conduit à un mélange (900 mg) des cétones **17** (40%) et **10** (60%) (voir Tableau 1). Ces deux cétones peuvent être séparées par CCM de silice, la cétone **10** étant la plus retenue. Caractéristiques spectrales de la cétone **17**: IR: $\nu_{CO} = 1750 \text{ cm}^{-1}$; RMN-¹H: δ_{CCl_4} : 0.78 (3H, t, J = 7.5 Hz), 1.67 à 3.33 (9H, m); δ_{C,H_6} : 0.75 (3H, t); Masse: 15 eV, *m/e*: 212, 184, 213, 169, 141. La fréquence ν_{CO} et l'absence d'hydrogène éthylénique justifient la position de la double liaison. Caractéristiques spectrales de la cétone **10**: IR: $\nu_{CO} = 1729 \text{ cm}^{-1}$; RMN-¹H: 1.15 (3H, s, -CH₃), 1.5 à 3.16 (9H, m), 7.03 (3H, m, H aromatiques), 6.65 (1H, m, H aromatique); Masse: 15 eV, *m/e*: 170, 212, 157, 155, 141. *F*: 79-81°.

Séréochimie des bicyclo[3.1.0]hexanones-2 formées à partir de 1 et 4. Les déplacements chimiques des méthyles des bicyclo[3.1.0]hexanones phénylées en 5 sont rassemblés dans le tableau suivant:

Composé	$\delta_{CCl_4, ppm}$	$\delta_{C,H_6, ppm}$	$\delta_{CC} - \delta_{C,H_6}$
Diméthyl-4,4 phényl-5 bicyclo[3.1.0]hexanone-2-7	{ 0.91 1.23	{ 0.69 0.86	{ 0.22 0.37
Ethyl-4- <i>r</i> méthyl-4 phényl-5- <i>c</i> bicyclo[3.1.0]hexanone-2 20 (méthyle <i>endo</i>)	1.21	0.85	0.36
Benzo-9,10 méthyl-6 tricyclo[4.4.0.0 ^{1,3}]décane-4 10 (méthyle <i>endo</i>)	1.15	0.79	0.36

On peut remarquer une parfaite cohérence des déplacements chimiques et des effets de solvants d'un des méthyles en 4 ($\delta_{CCl_4} = 1.23$) de la cétone **7** et des méthyles en 4 de **20** et **10**.²⁷ En accord avec l'influence d'un noyau phényle, il est logique d'attribuer pour **7** au méthyle à 1.23 ppm la position *endo* (trans par rapport au phényle) et au méthyle à 0.90, déplacé vers les champs forts, la position *cis* par rapport au phényle, d'où la stéréochimie proposée pour **20** et pour **10**. Celle-ci implique une attaque du cuprate en trans du petit cycle sur 1, puisque dans ce cas le méthyle était porté par la structure de départ, et une attaque en *cis* du petit cycle sur 4, puisque cette fois le méthyle a été introduit par la réaction.

⁶Devant l'importance des produits d'ouverture du petit cycle des bicyclo [3.1.0]hexén-3 ones-2, nous avons repris l'étude de la cétone **2**²⁶ phénylée en 4 pour laquelle 8% de produits d'ouverture **13** et **14** avaient échappé à nos précédentes investigations.⁶ La réaction doit en effet être chromatographiée rapidement, car les cétones β,γ -éthyléniques d'ouverture se transposent en α,β - et polymérisent. La séparation en chromatographie sur couche mince et l'analyse spectroscopique doivent être effectuées immédiatement.

Addition de [(CH₃)₂CuLi]₂ sur la phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexén-3 one-2 **2.** Effectuée sur 1g (5.9 mmol) la réaction conduit à 1.05 g de produit. Sa purification en CCM permet d'obtenir la méthyl-4 phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexanone-2 **8** à phényle *endo* (voir ci-dessous) 91%, 1% de cétone initiale **2** et 8% d'un mélange de **13** et **14** (produits d'addition 1-6, voir ci-dessous). Caractéristiques spectrales et stéréochimie de la cétone **8**: IR: $\nu_{CO} = 1732 \text{ cm}^{-1}$. Masse: 13 eV, *m/e*: 131, 144, 186, 158, 143, 129, 145, 171. RMN-¹H: δ_{CCl_4} : 7.22 (5H, m, H aromatiques), 2.2 (2H, système AB), 1.43 (3H, s, -CH₃), le reste des protons donnant un spectre complexe entre 0.5 et 2.5 ppm; δ_{C,H_6} : 7.10 (5H, m, H aromatiques), 2.0 (2H, système AB), 1.13 (3H, s, -CH₃), le reste des protons donnant un spectre complexe entre 0.3 et 2.5 ppm. L'effet de solvants sur le méthyle ($\Delta = \delta_{CCl_4} - \delta_{C,H_6} = 0.30 \text{ ppm}$) est compatible avec celui décrit ci-dessous pour la diméthyl-4,5-*t* phényl-4-*r* bicyclo[3.1.0]hexanone-2 **9** (phényle *endo*) ($\Delta = 0.31 \text{ ppm}$). Déplacements chimiques et effets de solvants suggèrent dans les deux cas (**8** et **9**) la stéréochimie *endo* du phényle (ou trans par rapport au méthyle en 5). Ce point a pu être contrôlé pour **8** par réduction Li/NH₃ qui conduit à la diméthyl-3,4-*c* phényl-3-*r* cyclopentanone.

Reduction Li/NH₃ de la cétone **8.** On ajoute 0.1g de **8** à 0.03 g de Li dissous dans 20 cm³ d'NH₃ liquide. On laisse réagir une demi-heure, décolore au ClNH₄, laisse évaporer l'ammoniac, reprend par l'eau et extrait à l'éther. On obtient après oxydation un mélange sulfochromique un mélange de cétone **8** et de diméthyl-3,4-*c* phényl-3-*r* cyclopentanone identifiée par ses caractéristiques spectrales: IR: $\nu_{CO} = 1744 \text{ cm}^{-1}$; RMN-¹H: δ_{CCl_4} : 0.74 (3 H, d, J = 7 Hz, -CH₃ en 4), 1.4 (3 H, s, -CH₃ en 3); δ_{C,H_6} : 0.44 (3H, d, -CH₃ en 4), 1.07 (3H, s, -CH₃ en 3); le méthyle en 4 correspondant au méthylène du cyclopropane avant ouverture apparaît comme un doublet vers les champs forts. La comparaison des déplacements chimiques et des effets de solvants de ce doublet ($\Delta = 0.30 \text{ ppm}$) avec d'autres phényl-3 cyclopentanones²⁷ permet de confirmer sa position en *cis* du phényle et par suite, la position *endo* du phényle dans **8**.

Identification des produits d'addition 1-6 **13 et **14**.** Les 8% restants sont constitués d'un mélange (CPPG) de produits isomères (un seul pic M⁺ en spectrométrie de masse à basse énergie *m/e* = 186) non séparables en CCM. Ce mélange présente

deux bandes ν_{CO} en IR: 1747 et 1720 cm⁻¹, la bande à 1720 cm⁻¹ étant nettement plus intense et présentant un épaulement à 1695 cm⁻¹. Le spectre RMN-¹H à 90 MHz dans CCl₄ montre nettement la présence d'un doublet à 1.12 ppm (J = 6 Hz) et d'un triplet à 0.97 ppm (J = 7 Hz) ainsi que celle de deux hydrogènes éthyléniques différents. Les pourcentages de **13** et **14** indiqués dans le Tableau 1 résultent de l'intégration de ce spectre. La composition de ce mélange évolue d'ailleurs par traitement en milieu acide. Son hydrogénation par H₂ en présence de Pd/C suivie d'une oxydation sulfochromique à 0° fournit un mélange, stable cette fois, présentant deux bandes ν_{CO} en IR: 1745 et 1720 cm⁻¹, la bande à 1720 cm⁻¹ étant nettement plus intense. Nous avons analysé ce mélange par couplage CPPG sur colonne capillaire-spectrométrie de masse (Ribermag R10.10B, GS.MS équipé d'un système de données Sytar 3A; Carbowax de 0.31 mm de diamètre, 60 m de long, imprégnée de Carbowax 20M). Le chromatogramme comporte 3 pics distincts. Les constituants des deux premiers pics ont des spectres de masse très voisins: pic A (TR = 9.57 mn) 104(100), 117(35), 131(26), 160(24) et 188(34); pic B (TR = 10.13 mn) 104(100), 117(38), 131(27), 160(26) et 188(38); celui du pic C (TR = 10.56 mn) est par contre nettement différent: 104(54), 117(38), 131(100) et 188(40); on note en particulier dans ce dernier l'absence du pic à 160 = M-28. Compte tenu de ces

renseignements, nous pensons que les pics A et B correspondent aux deux éthyl-5 phényl-3 cyclopentanone cis et trans, tandis que C correspond à la méthyl-6 phényl-3 cyclohexanone cis et/ou trans: les pics $m/e = 104$ ($C_6H_5-CH=CH$)⁺, 117 ($C_6H_5-CH=CH-CH_2$)⁺, 131 ($C_6H_5-CH=CH-C=O$)⁺ sont en effet les pics principaux du spectre de la phényl-3 cyclohexanone;²⁸ on sait par ailleurs²⁹ que la présence d'un substituant éthyle en α du carbonyle dans la cyclopentanone entraîne la présence d'un pic à M-28 par perte de $CH_2=CH_2$ induite par un transfert d'hydrogène. Le spectre de RMN-¹H à 250 MHz présente à champ fort deux triplets ($\delta_{CCl_4} = 0.93$ et 0.97 ppm, $J = 7$ Hz) et deux doublets ($J = 6.5$ Hz) d'inégales intensités. La position des deux doublets provenant de méthyle sur cyclohexanone dans CCl_4 et dans C_6H_6 est indiquée ci-dessous (la première ligne du tableau correspond à l'isomère majoritaire):

$\delta_{CCl_4, ppm}$	$\delta_{C_6H_6, ppm}$	$\delta_{CCl_4} - \delta_{C_6H_6}$
1.10	0.94	+0.16
1.03	1.04	-0.01

Ces données, qui indiquent la présence des deux isomères de la méthyl-6 phényl-3 cyclohexanone, sont en bon accord avec l'hypothèse de la position du groupe méthyle en α du carbonyle d'après les résultats connus sur les effets de solvants des cyclohexanones méthylées.³⁰ Nous déduisons de l'ensemble de ces observations que les produits formés lors de l'addition du diméthylcuprate sur 2 sont les cétones 13 et 14, susceptibles de s'isomériser par déplacement de la double liaison. Les pourcentages de 13 et 14 du Tableau 1 sont confirmés à 1% près après hydrogénation.

Addition de $[(CH_3)_2CuLi]_2$ sur la méthyl-5 phényl-4 bicyclo[3.1.0] hexén-3 one-2 3. Effectuée sur 0.8 g (4.35 mmol) de cétone 3,²⁶ elle conduit avec un rendement de 85% (5% de produit non transformé, 10% d'alcools résultant de l'attaque 1-2) à un mélange de 3 produits (CPPG). Il est possible de séparer par chromatographie sur plaque de silice le produit largement prépondérant (86% en surface de ce mélange) que nous avons identifié comme étant la diméthyl-4,5-*t* phényl-4-*r* bicyclo[3.1.0] hexanone-2 9 au vu de ses caractéristiques spectrales: IR: $\nu_{CO} = 1727$ cm^{-1} ; RMN-¹H (90 MHz): δ_{CCl_4} : 7.1-7.35 (5 H, m, H aromatiques) 2.22 (2H, système AB $J = 18$ Hz $\delta_A - \delta_B = 0.28$ ppm, 2H en 3) 1.65 (1H, dd $J = 9$ et 4 Hz, H cyclopropanique en 1) 1.49 (3H, s, -CH₃ en 4) 1.43 (3H, s, -CH₃ en 5) 1.2-1.4 (2H, m, 2H en 6); $\delta_{C_6H_6}$: 7.1 (5H, s large, H aromatiques) 2.00 (2H, système AB) 1.45 (1H, dd) 1.18 (3H, s, -CH₃ en 4) 0.95 (3H, s, -CH₃ en 5) 1.2-0.6 (2H, m); RMN-¹³C:

δ_{ppm}	17.7	23.6	28.65	35.45	36.2	45.2
multiplicité	q	t	q	d	s	s
attribution	-CH ₃ en 5	6	-CH ₃ en 4	1	5	4
δ_{ppm}	49.5	126.45	128.7	146.1	211.9	
multiplicité	t	d	d	s	s	
attribution	3	C aromatiques			2	

La stéréochimie de 9 a été déterminée³¹ grâce à l'effet Overhauser:³² en irradiant un des groupes méthyles, on constate une augmentation de 7% du signal de l'autre méthyle: ceci montre que les deux groupes sont à une distance inférieure à 2.5 Å; ils sont donc en cis. Ce résultat confirme les renseignements apportés par la similitude d'effets de solvants sur le -CH₃ en 4 de 8 et 9 et le déplacement chimique du méthyle en 5 de 9.

†Compte tenu des possibilités d'isomérisation des cétones β, γ -éthyléniques en α, β - après CCM, les intensités relatives des bandes ne peuvent pas être utilisées comme information sur les pourcentages des dérivés cyclopenténiques et cyclohexéniques formés.

Identification des produits d'addition 1-6 15 et 16. Les 14% restants sont constitués d'un mélange (CPPG) de produits isomères (1 seul pic en spectrométrie de masse à basse énergie $m/e = 200$). Ce mélange présente 3 bandes en IR dans la zone des vibrations du groupe carbonyl: 1749, 1714 et 1681 cm^{-1} , la bande à 1714 cm^{-1} étant nettement plus importante.† Le spectre de RMN-¹H à 400 MHz dans CCl_4 montre nettement la présence de deux doublets (1.12 et 1.20 ppm, $J = 6$ Hz) et de deux triplets (0.86 et 1.04 ppm, $J = 7$ Hz). L'intégration de ce spectre confirme les pourcentages du Tableau 1 qui sont déduits des surfaces du chromatogramme. Comme dans le cas de la cétone 2 (13+14), ce mélange a été hydrogéné par H₂ en présence de Pd/C. Le mélange obtenu présente 2 bandes ν_{CO} en IR: 1745 et 1711 cm^{-1} . Comme dans le cas de 2, nous avons analysé ce mélange par couplage chromatographie capillaire-spectrométrie de masse. Le chromatogramme comporte 6 pics distincts ayant tous même masse moléculaire $m/e = 202$ mais appartenant à deux familles distinctes: les pics 1 (TR = 9.14 mn), 2 (TR = 9.34 mn), 3 (TR = 10.3 mn) et 5 (TR = 11.36 mn) donnent des spectres dont le pic de base $m/e = 104$ est plus de 10 fois plus intense que tous les autres pics du spectre (41, 91, 117, 131, 174), le pic moléculaire qui varie de 13 à 22% du pic de base faisant seul exception. Le pic à $m/e = 174$ (M-28) est faible ($\approx 5\%$ du pic de base) mais est toujours présent dans tous les spectres. Les pics 4 (TR = 10.48 mn) et 6 (TR = 11.51 mn) du chromatogramme donnent des spectres de masse dans lesquels plusieurs pics sont importants: 41 (27-30), 56 (49-79), 91 (22-30), 104 (100), 117 (21-25), 131 (75-84), 202 (40-35). Le pic 174 (M-28) en est compétement absent. Au vu de ces différentes indications, nous pensons que les pics 1, 2, 3 et 5 du chromatogramme correspondent aux 4 isomères de l'éthyl-2 méthyl-3 phényl-4 cyclopentanone, tandis que les pics 4 et 6 correspondent à des isomères de la diméthyl-2,4 phényl-5 cyclohexanone. Nous en déduisons que les produits formés lors de l'addition du diméthylcuprate de lithium sur 3 sont les cétones 15 et 16, susceptibles de s'isomériser par déplacement de la double liaison.

Addition de $[(CH_3)_2CuLi]_2$ à la tricyclo[4.4.0.0^{1,3}] décén-5 one-4 5. La réaction est effectuée sur 2 g (0.135 mole) de 5¹⁸ et conduit à un rendement brut de 2 g d'un mélange constitué de 65% d'éthyl-1 hydrindén-8,9 one-2 18 et de 35% de méthyl-4 tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]decanone-4 11. Ce dosage a été effectué immédiatement après la réaction en CCPG mais est confirmé par intégration des signaux méthyles en RMN-¹H. 11 et 18 sont séparés par CCM (18 moins retenu que 11). Caractéristiques spectrales de la cétone 18: IR: $\nu_{CO} = 1748$ cm^{-1} ; RMN-¹H: δ_{CCl_4} : 0.78 (3H, t $J = 7.5$ Hz, -CH₃), $\delta_{C_6H_6}$: 0.76 (3H, t, -CH₃), par ailleurs spectres complexes sans trace d'hydrogènes éthyléniques. Cette cétone ne présente pas d'absorption notable en

UV dans la région 220-350 nm. Masse: 13 eV, m/e : 136, 164, 121, 107, 93, 94. Nous avons vérifié que cette cétone pouvait être isomérisée: 225 mg de 18 ont été traités pendant une nuit par 7.5 cm³ de SO₂H₂/H₂O à 10% et 7.5 cm³ d'éthanol. On obtient 180 mg d'un produit présentant un seul pic en CPPG: IR: $\nu_{CO} = 1703$ cm^{-1} , $\nu_{C=C} = 1648$ et 1627 cm^{-1} . Nous en avons déduit qu'il s'agit d'un mélange des deux cétones conjuguées; UV: $\lambda_{max} = 235$ nm; on distingue effectivement dans le spectre RMN-¹H un signal éthylénique très faible (5.75 ppm) correspondant vraisemblablement à l'éthyl-1 hydrindén-3 one-2, alors que le produit majoritaire serait l'éthyl-1 hydrindén-1 one-2 qui présente en RMN-¹H un triplet méthyle à 0.95 ppm déplacé vers les champs faibles par rapport à celui de 18, non conjuguée; Masse:

13 eV, m/e : 164, 136, 135, 149, 121. Le mélange d'isomères de transposition acide de **18** a été également obtenu⁶ par alcoylation à l'iodeure d'éthyle de l'hydrindén-1 one-2, en présence de tertioamylate de potassium selon Mukherjee et Dutta³³ suivi du même traitement acide que **18** et purification en CCM. Caractéristiques spectrales de la cétone **11**: IR: $\nu_{CO} = 1727 \text{ cm}^{-1}$; RMN-¹H: δ_{CCl_4} : 1.15 (3H, s, -CH₃), $\delta_{C_6H_6}$: 0.79 (3H, s, -CH₃), par ailleurs spectres complexes; Masse: 15 eV, m/e : 109, 136, 121, 94, 107, 108, 122, 164. Pour vérifier la structure de ce produit, nous l'avons réduit par Li/NH₃: 650 mg de **11** (4 mmol) ont été ajoutés à 1 g (0.145 mole) de lithium dissous dans 200 cm³ d'ammoniac liquide. Après traitement habituel, on obtient 600 mg de produit contenant 85% de diméthyl-8-*r*, 9-*c* hydrindanone-2 et 15% de cétone initiale **11**. La diméthyl-8-*r*, 9-*c* hydrindanone-2 est purifiée en CCM. IR: $\nu_{CO} = 1747 \text{ cm}^{-1}$. RMN-¹H (60 MHz): δ_{CCl_4} : 1.03 (6H, s, 2 -CH₃), par ailleurs spectre d'apparence simple présentant des pics larges à 1.15, 1.9 et 2.0 ppm; $\delta_{C_6H_6}$: 0.68 (6H, s), $L^{1/2} = 0.20 \text{ Hz}$;³⁴ Masse: 15 eV, m/e : 82, 166, 109, 123, 95, 108, 110. Cette hydrindanone peut également être obtenue par action du diméthylcuprate de Li sur la méthyl-9 hydrindén-3 one-2:^{35†} 1 g (6.7 mmol) et 27 mmol de réactif conduisent après 1 h de réaction à un mélange contenant 35% d'hydrindénone de départ et 65% de diméthyl-8-*r*, 9-*c* hydrindanone-2 ayant les mêmes propriétés spectroscopiques que la précédente. Les données de RMN, par comparaison avec les données relatives aux méthyl-8 hydrindanones *cis* et *trans*,³⁶ sont en faveur d'une structure *cis* pour la diméthyl-8,9 hydrindanone-2 obtenue ici; de plus, la réduction à l'hydruure d'aluminium de cette cétone conduit à un mélange de 2 alcools dans les proportions 45/55 dosés par intégration des deux signaux méthyles ($\delta_{CCl_4} = 0.96$ et 0.82). Une cétone *trans* aurait conduit à un seul alcool avec deux méthyles d'égale intensité. Ainsi est confirmée la structure proposée pour **11**.

Addition de [(CH₃)₂CuLi]₂ à la benzo-7,8 tricyclo[4.4.0.0.1-3]hexén-5 one-4 **6.** Effectuée sur 500 mg (2.55 mmol) de cétone **6**,³⁶ la réaction conduit à 450 mg d'un mélange contenant (CPPG) 10% de **6** et 90% d'un produit donnant un pic large auquel nous avons attribué la structure **19**: le spectre de RMN-¹H à 90 MHz du produit brut fournit en effet un spectre présentant 1 triplet à champ fort ($\delta_{CCl_4} = 0.85 \text{ ppm}$, $\delta_{C_6H_6} = 0.75$, $J = 7 \text{ Hz}$, CH₃-CH₂-) et dans lequel on note l'absence de protons éthyléniques autres que aromatiques ainsi que celle de doublets caractéristiques des méthylcyclohexénones. On sépare la cétone de départ par CCM de silice. On obtient par ailleurs un mélange, le produit **19** s'isomérisant partiellement, qui présente en IR deux bandes importantes dans la région des vibrations de C=O: 1749 et 1705 cm⁻¹. L'isomérisation est pratiquement complète par CCM d'alumine: IR: $\nu_{CO} = 1705 \text{ cm}^{-1}$; RMN-¹H: $\delta_{CCl_4} = 1.0$ (3H, t $J = 7 \text{ Hz}$, -CH₃), 3.85 (1H, m, H benzylique) 7.1 (4H, m, H aromatiques) le reste du spectre très complexe se situant entre 1.2 et 3.2 ppm; $\delta_{C_6H_6}$: 0.97 ppm (3H, t, -CH₃); Masse: 15 eV, m/e : 184, 212, 169, 129, 155, 142. Par hydrogénation par H₂ en présence de Pd/C, on obtient un mélange que nous avons analysé par couplage chromatographie capillaire-spectrométrie de masse (voir ci-dessus les conditions). On obtient 4 pics ayant des spectres de masse très voisins; m/e : pic parent 214 (78 à 90) pics importants: 91 (32-36), 115 (51-57), 128 (95-100), 129 (92-100), 143 (60-75), 171 (40-70), 185 (36-52) 186, M-28, (32-36). Le spectre IR de ce mélange présente une bande importante ν_{CO} à 1740 cm⁻¹. Au vu de l'ensemble de ces renseignements, nous pensons qu'il contient les 4 isomères de l'éthyl-1 benzo-4,5 hydrindanone-2. Nous en déduisons que le produit formé lors de l'addition du diméthylcuprate de Li sur **6** est exclusivement la cétone **19**, susceptible de s'isomériser par déplacement de la double liaison de manière tout à fait comparable à **18**.

Remarque générale. Si les structures **7**, **8**, **9**, **10** et **11** ont été relativement aisées à déterminer par les corrélations de RMN, l'IR ou les déterminations chimiques, les dérivés **13**, **15**, **17**, **18**, **19**, **14** et **16** ont présenté plus de difficulté en raison notamment

de leurs possibilités d'isomérisation. Cependant, l'homogénéité des résultats de CPPG et CCM, de spectrométrie de masse couplée avec la chromatographie capillaire (présence constante du pic M-28 pour les cyclopentanones et cyclopenténones α -éthylées, absence de ce pic dans les cyclohexanones et cyclohexénones α -méthylées, de RMN (effets de solvant notamment pour les cyclohexanones d'hydrogénation des cyclohexénones **14** et **16**) et d'IR (ν_{CO}) ont apporté un ensemble de renseignements convergents permettant la présentation des résultats du Tableau 1.

Remerciements.—Les auteurs remercient très vivement le Pr J.-C. Gramain pour le don d'un échantillon d'hydrindén-1 one-2, le D. J. Courtieu pour les déterminations de RMN-¹H à 400 MHz sur le spectromètre du laboratoire d'Electronique d'Orsay, J. Cabaret pour l'obtention des spectres RMN-¹³C, Y. Saint-Jalm pour les analyses en chromatographie capillaire couplée avec spectrométrie de masse, le Pr J. Jullien pour d'utiles discussions relatives à ce travail et l'Ecole Normale Supérieure de Fontenay-aux-Roses pour l'attribution d'une année d'étude à l'un d'entre eux (D.Z.).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹G. H. Posner, *Organic Reactions* **19**, 1 (1972); ²G. H. Posner, C. E. Whitten, J. J. Sterling, D. J. Brunelle, C. M. Lentz, A. W. Runquist et A. Alexakis, *Ann. New York Acad. Sci.* **295**, 249 (1977).
³J. F. Normant, *Synthesis* 63 (1972).
⁴A. E. Jukes, *Adv. Organometallic Chem.* **12**, 215 (1974).
⁵H. O. House, *Accounts Chem. Res.* **9**, 59 (1976).
⁶H. O. House, W. L. Respass et G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **31**, 3128 (1966); ⁷H. O. House et W. F. Fischer, *Ibid.* **33**, 949 (1968); ⁸H. O. House et M. J. Umen, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5495 (1972); ⁹H. O. House et P. D. Weeks, *Ibid.* **97**, 2778 (1975); ¹⁰H. O. House et C. Y. Chu, *J. Org. Chem.* **41**, 3083 (1976); ¹¹H. O. House et K. A. Snoble, *Ibid.* **41**, 3076 (1976); ¹²H. O. House et J. M. Wilkins, *Ibid.* **43**, 2443 (1978); ¹³H. O. House, W. C. McDaniel, R. F. Sieloff et D. Vanderveer, *Ibid.* **43**, 4316 (1978).
¹⁴C. Fréjaville et R. Jullien, *Tetrahedron Letters* 2039 (1971).
¹⁵J. A. Marshall et R. A. Ruden, *Ibid.* 2875 (1971); ¹⁶J. A. Marshall et R. A. Ruden, *J. Org. Chem.* **37**, 659 (1972).
¹⁷G. M. Whitesides et P. E. Kendall, *Ibid.* **37**, 3718 (1972).
¹⁸H. Rivière et R. W. Tang, *Bull. Soc. Chim. France* 2455 (1973); ¹⁹C. Jallabert, H. Rivière et P. W. Tang, *J. Organometallic Chem.* **104**, 1 (1976); ²⁰P. Four, H. Rivière et P. W. Tang, *Tetrahedron Letters* 3879 (1977).
²¹D. J. Hannah et R. A. J. Smith, *Ibid.* 187 (1975); ²²R. A. J. Smith et D. J. Hannah, *Tetrahedron* **35**, 1183 (1979); ²³R. A. J. Smith et D. J. Hannah, *Tetrahedron Letters* 1081 (1980).
²⁴J. Berlan, J. P. Battioni et K. Koosha, *Ibid.* 3351 (1976); ²⁵J. Berlan, J. P. Battioni et K. Koosha, *Bull. Soc. Chim. France II* 183 (1979).
²⁶D. Cabaret et Z. Welvart, *J. Organometallic Chem.* **177**, 75 (1979).
²⁷C. P. Casey et M. C. Cesa, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4236 (1979).
²⁸C. Chuit, R. Sauvêtre, D. Masure et J. F. Normant, *Tetrahedron* **35**, 2645 (1979).
²⁹B. Gustafsson, A. T. Hansson et C. Ullenius, *Acta Chem. Scand.* **B34**, 113 (1980) ³⁰B. Gustafsson, G. Hallnemo et C. Ullenius, *Ibid.* **B34**, 443 (1980).
³¹S. R. Krauss et S. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 141 (1981).
³²D. J. Hannah, R. A. J. Smith, I. Teoh et R. T. Weavers, *Aust. J. Chem.* **34**, 181 (1981).
³³R. Jullien, H. Stahl-Larivière, D. Zann et L. Nadjó, *Tetrahedron* **37**, 3159 (1981).
³⁴R. G. Pearson et C. D. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4098 (1976).
³⁵E. C. Ashby et J. J. Watkins, *Ibid.* **99**, 5312 (1977).
³⁶C. Ouannès, G. Dressaire et Y. Langlois, *Tetrahedron Letters* 815 (1977).
³⁷J. Villieras, J. R. Disnar et J. F. Normant, *J. Organometallic Chem.* **81**, 281 (1974).
³⁸J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, p. 324. Academic Press, New York (1978).
³⁹H. E. Zimmerman et R. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 954 (1968).

† Dans la référence citée, ce produit est appelé méthyl-9 hydrindén-1 one-2.

- ²⁵H. Gilman et J. M. Straley, *Rec. Trav. Chim.* **55**, 821 (1936).
²⁶G. Cueille et R. Jullein, *Bull. Soc. Chim. France* 306 (1972).
²⁷G. Cueille et R. Fraisse-Jullien, *Tetrahedron Letters* 749 (1969).
²⁸C. Arnaud, R. Barret, J. P. Nallet et J. Huet, *Bull. Soc. Chim. France* 2771 (1975).
²⁹J. R. Hass, R. G. Cooks, J. F. Elder, M. M. Bursey, D. G. I. Kingston, *Org. Mass Spectrometry* **11**, 697 (1976).
³⁰P. Laszlo, *Progress in NMR Spectroscopy* (Edited by Emsley, Feeney & Sutcliffe), Vol. III, p. 231. Pergamon Press, Oxford (1967).
³¹D. Zann, Thèse de 3ème Cycle, Orsay No. 2849 (1980).
³²G. Moreau, *Bull. Soc. Chim. France* 1770 (1969).
³³S. L. Mukherjee et P. C. Dutta, *J. Chem. Soc.* 67 (1960).
^{34a}M. J. T. Robinson, *Tetrahedron Letters* 1685 (1965); ^bK. L. Williamson, T. Howell et T. A. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 325 (1966).
³⁵R. Fraisse-Jullien et C. Fréjaville, *Bull. Soc. Chim. France* 4449 (1968).
³⁶R. Fraisse-Jullien, C. Fréjaville et V. Touré, *Ibid* 3725 (1966).